

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-256448

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C23C 22/53

C23C 2/06

C23C 2/26

C23C 2/40

C23C 22/78

C23C 22/83

C23C 28/00

(21)Application number : 2001-059914

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 05.03.2001

(72)Inventor : GAMA AKIRA

MIYAGAWA YOICHI

NOIDE SHUNSAKU

IWABUCHI MASAHIRO

OMORI KOJI

OSAKI YASUNORI

TOMONAGA SHINICHI

TAIRA SHOICHIRO

SUGIMOTO YOSHIHARU

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING GALVANNEALED STEEL SHEET

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a galvanized steel sheet superior in a sliding property at press-forming.

SOLUTION: The method for manufacturing the galvanized steel sheet having a flat part with an area factor of 20-80% on the plated surface with an iron-zinc alloy, and an oxide layer of the thickness of 10 nm or thicker on the surface of the flat part, includes subjecting the steel sheet to hot-dip galvanizing, further alloying it with a heat treatment, temper rolling it, then contacting it with an acid solution, leaving it for 1.0-30.0 seconds after finishing contacting, washing with water, and drying it.



The method also includes contacting the steel sheet with steam, before the washing and drying, and after leaving it for the 1.0-30.0 seconds. The method further includes activating the surface by contacting it with an alkaline solution, before contacting it with the acid solution and after the temper rolling.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by to rinse and dry after making an acidic solution contact after facing manufacturing the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with which it has the flat part whose rate of area is 20 - 80% on an iron-zinc alloy plating front face, and thickness has an oxide layer 10nm or more on the surface of the flat part, giving hot dip zincing to a steel plate, alloying by heat-treatment further and performing temper rolling, and leaving it for 1.0 to 30.0 seconds after contact termination.

[Claim 2] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 1 characterized by making a steam contact before rinsing and drying after leaving it for 1.0 to 30.0 seconds after an acidic solution and contact termination.

[Claim 3] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 1 or 2 characterized by making an alkaline solution contact and performing surface activation before making an acidic solution contact after performing temper rolling.

[Claim 4] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 1 to 3 characterized by leaving it for 1.0 to 30.0 seconds after adjusting the coating weight of an acidic solution and this acidic solution after contact to two or less 3.0 g/m per one side.

[Claim 5] The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 1 to 4 characterized by an acidic solution being an acidic solution containing Fe and Zn ion.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the sliding nature at the time of press forming.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is excellent in weldability and paintwork as compared with a galvanized steel sheet, it is widely used in the extensive field focusing on the automobile car-body application. Press forming is performed to the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet in such an application, and use is presented with it. However, an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet has the fault that press-forming nature is inferior compared with cold rolled sheet steel. It is because this has the large sliding friction of the alloying hot-dipping steel plate in press metal mold compared with cold rolled sheet steel. That is, an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet stops being able to flow into press metal mold easily due to a part with the large sliding friction in metal mold and a bead, and fracture of a steel plate tends to take place.

[0003] An alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet makes a Fe-Zn alloy phase form, when heat-treatment is performed and the alloying reaction which Fe in a steel plate and Zn in a plating layer diffuse arises, after giving a galvanization to a steel plate. This Fe-Zn alloy phase is a coat which consists of gamma phase, a delta plane 1, and a zeta phase, and it usually has the inclination to be the order of a gamma phase -> delta plane 1 -> zeta phase, and for a degree of hardness and the melting point to fall as Fe concentration becomes low. For this reason, the coat of the quantity Fe concentration to which it is a high degree of hardness, and the melting point is high and adhesion cannot happen from a viewpoint of sliding nature easily is effective, and the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which thinks press-forming nature as important is manufactured by slight height in the average Fe concentration in a coat.

[0004] However, in the coat of high Fe concentration, it exfoliates from an interface at the time of processing that gamma phase hard [ to a plating-steel plate interface ] and weak against it is easy to be formed. It has the phenomenon to carry out and the problem which the so-called powdering tends to produce. For this reason, since it is compatible in sliding nature and powdering-proof nature as shown in JP,1-319661,A, the approach of giving hard Fe system alloy to the upper layer by technique, such as electroplating, as the second layer is taken.

[0005] If it considers as the approach of raising the press-forming nature at the time of zinc system plating steel plate use, the approach of applying a hyperviscous lubricating oil is used widely. However, by this approach, the paint defect by poor cleaning occurs in a painting process for the high viscosity of a lubricating oil, and there are problems, like the press engine performance becomes unstable with the oil piece at the time of a press. Therefore, it is requested strongly that own press-forming nature of alloying hot dip zincing should be improved.

[0006] As an approach of solving the above-mentioned problem, the technique which is made to form in the front face of a zinc system plating steel plate the oxide film which makes ZnO a subject by

performing electrolysis processing, immersion processing, spreading oxidation treatment, or heat-treatment, and raises weldability or workability is indicated to JP,53-60332,A and JP,2-190483,A.

[0007] JP,4-88196,A forms in the front face of a zinc system plating steel plate the oxide film which made P oxide the subject by immersing a plating steel plate in the water solution of pH 2-6 including sodium phosphate 5 - 60 g/l, performing electrolysis processing, or applying the above-mentioned water solution, and is indicating the technique which raises press-forming nature and chemical conversion nature.

[0008] JP,3-191093,A is indicating the technique which raises press-forming nature and chemical conversion nature by making nickel oxide generate on the front face of a zinc system plating steel plate by electrolysis processing, immersion processing, spreading processing, spreading oxidation treatment, or heat-treatment.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the above-mentioned advanced technology is applied to an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, it is stabilized and the improvement effect of press-forming nature cannot be acquired. As a result of this invention persons' performing examination detailed about the cause, it found that it was the cause that that surface reactivity is inferior in an alloying hot-dipping steel plate when aluminum oxide exists and surface irregularity are large. That is, when the advanced technology is applied to an alloying hot-dipping steel plate, since surface reactivity is low, even if it performs electrolysis processing, immersion processing, spreading oxidation treatment, heat-treatment, etc., it is difficult to form a predetermined coat in a front face, and thickness will become thin in a reactant low part, i.e., a part with many amounts of aluminum oxides. Moreover, although it becomes surface heights to contact press metal mold and directly at the time of press molding since surface irregularity is large, the sliding friction in the contact section of the thin part and the metal mold of thickness becomes large among heights, and the improvement effect of press-forming nature is not fully acquired.

[0010] This invention improves the above-mentioned trouble and aims at offering the manufacture approach of an alloying hot-dipping steel plate excellent in the sliding nature at the time of press forming.

[0011]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned technical problem should be solved, as a result of repeating research wholeheartedly, this invention persons are controlling the oxide layer thickness of the flat part surface which exists in an alloying hot-dipping steel plate front face to 10nm or more, and did the knowledge of the press-forming nature which stabilized and was excellent being obtained.

[0012] The above-mentioned flat part of an alloying hot-dip-zinc-coated-carbon-steel-sheet front face exists as heights as compared with a perimeter. It is stabilized and actually contacting press metal mold at the time of press forming can improve press-forming nature, if the sliding friction in this flat part is made small, since this flat part serves as a subject. In order to make small the sliding friction in this flat part, it is effective to prevent the adhesion of a plating layer and metal mold, and, for that purpose, it is effective to form a hard and high-melting coat in the front face of a plating layer. As a result of advancing examination from this viewpoint, when it is effective to control the oxide layer thickness of a flat part surface and it controlled the oxide-film thickness of a flat part surface in this way, the adhesion of a plating layer and metal mold did not arise, but it found out that good sliding nature was shown. Moreover, it became clear that the approach of contacting to an acidic solution and forming an oxide layer in a plating surface is effective in formation of such oxide-film thickness.

[0013] this invention persons did patent application based on the aforementioned knowledge about an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet and its manufacture approach (application for patent 2000-212591). Invention concerning this application has 20 - 80% of flat part at the rate of area on an iron-zinc alloy plating front face. It is the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by thickness having an oxide layer 10nm or more on the surface of the flat part. After facing manufacturing said steel plate, giving hot dip zincing to a steel plate, alloying by heat-treatment further

and performing temper rolling, it is the manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by making an acidic solution contact and forming an oxide layer in a plating surface.

[0014] It became clear that the steel plate which was excellent in the sliding property by rinsing after leaving [ in / as a result of considering further the manufacture approach of the alloying hot-dipping steel plate this invention person etc. excelled / alloying / in the sliding nature at the time of press forming / said manufacture approach ] it for 1.0 to 30.0 seconds after contact termination in an acidic solution, and drying can be manufactured more to stability.

[0015] This invention is made based on the above knowledge, and the summary is as follows.

[0016] (1) The manufacture approach of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by to rinse and dry after making an acidic solution contact after facing manufacturing the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with which it has the flat part whose rate of area is 20 - 80% on an iron-zinc alloy plating front face, and thickness has an oxide layer 10nm or more on the surface of the flat part, giving hot dip zincing to a steel plate, alloying by heat-treatment further and performing temper rolling, and leaving it for 1.0 to 30.0 seconds after contact termination.

[0017] (2) The manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet given in the above (1) characterized by making a steam contact before rinsing and drying after leaving it for 1.0 to 30.0 seconds after an acidic solution and contact termination.

[0018] (3) The above (1) characterized by making an alkaline solution contact and performing surface activation before making an acidic solution contact after performing temper rolling, or the manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet given in (2).

[0019] (4) an acidic solution -- contact -- after -- this -- an acidic solution -- coating weight -- one side -- per -- 3.0 -- g/m -- two -- less than -- having adjusted -- after -- 1.0 - 30.0 -- a second -- leaving it -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- the above -- (-- one --) - (-- three --) -- either -- a publication -- alloying -- a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet -- manufacture -- an approach .

[0020] (5) The manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet given in either of aforementioned (1) - (4) characterized by an acidic solution being an acidic solution containing Fe and Zn ion.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Although it heats further and alloying processing is performed in the case of manufacture of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet after giving hot dip zincing to a steel plate, irregularity exists in an alloying hot-dip-zinc-coated-carbon-steel-sheet front face according to the reactant difference of the steel plate-plating interface at the time of this alloying processing. However, after alloying processing, temper rolling is performed for quality-of-the-material reservation, a plating front face is graduated and irregularity is usually eased by contact on the roll at the time of this temper rolling. Therefore, at the time of press molding, the force required for metal mold to crush the heights on the front face of plating can decline, and a sliding property can be raised.

[0022] Since the flat part of an alloying hot-dip-zinc-coated-carbon-steel-sheet front face is a part which metal mold contacts directly at the time of press forming, as for it, it is important for improvement in sliding nature that hard [ which prevents adhesion with metal mold ], and the high-melting matter exist. It is effective in improvement in a sliding property to make an oxide layer exist in a surface at this point, in order that an oxide layer may prevent adhesion with metal mold.

[0023] At the time of actual press forming, a surface oxide is worn out, and since it is shaved off, when the touch area of metal mold and a work material is large, existence of an oxide film thick enough is required for it. Although the oxide layer is formed in the plating front face by heating at the time of alloying processing, since most was destroyed by contact on the roll at the time of temper rolling and the new field is exposed, in order to obtain good sliding nature, a thick oxide layer must be formed before temper rolling. Moreover, since destruction of the oxide layer produced at the time of temper rolling is unavoidable even if it makes a thick oxide layer form before temper rolling, taking this into consideration, the oxide layer of a flat part exists in an ununiformity, and cannot stabilize for it and obtain good sliding nature.

[0024] For this reason, to the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with which temper rolling was performed, especially a plating surface flat part, if processing which forms an oxide layer is performed to homogeneity, good sliding nature can be obtained stably.

[0025] Although an oxide layer can be formed in a plating surface by contacting an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to an acidic solution, after leaving it for 1.0 to 30.0 seconds after contact termination in an acidic solution, the oxide layer which is excellent in a sliding property can be stabilized and formed in a plating surface flat part by rinsing and drying.

[0026] Although it is not clear about this oxide stratification mechanism, after leaving it for 1.0 to 30.0 seconds after contact termination in an acidic solution, by rinsing and drying, the generation reaction of the hydroxide of the zinc generated by contact to an acidic solution is promoted further, and is considered that it can form an oxide in a plating surface more certainly. Since the effectiveness of improving a sliding property will be saturated if neglect time amount exceeds 30.0 seconds, neglect time amount has 30.0 or less desirable seconds. With contact termination here, it is defined as the phase which the processing which supplies an acidic solution to a plating steel plate by the approach of immersion, a spray, etc. ended.

[0027] Since it will be hard coming to generate an oxide although the dissolution of zinc is promoted if pH of the acidic solution used for the above-mentioned processing is too low, it is desirable that they are one or more pH. On the other hand, since the reaction rate of the zinc dissolution will become low if pH is too high, as for pH of liquid, it is desirable that it is five or less.

[0028] There are an approach immersed in an acidic solution in a plating steel plate, the approach of carrying out the spray of the acidic solution to a plating steel plate, the approach of applying an acidic solution to a plating steel plate through a spreading roll, etc. as approach of making an acidic solution contacting.

[0029] As an acidic solution used for said processing, the acidic solution containing Fe and Zn ion can be used. When the liquid containing Fe and Zn ion is used, it is effective in dispersion in coefficient of friction after oxidation treatment decreasing, and since these are components contained in the plating coat, even if these components remain in a plating front face, they do not have a bad influence.

[0030] The coating weight of an acidic solution, and an after contact and an acidic solution is adjusted to two or less 3.0 g/m per one side, and the thing [ carrying out account time amount neglect of back to front ] is more desirable. By making coating weight into said range, it thinks because the operation which promotes the generation reaction of the hydroxide of the zinc in a subsequent neglect process can be improved. Coating weight adjustment can be extracted and can be performed by the roll, air wiping, etc.

[0031] If an acidic solution remains on the steel plate front face after rinsing and desiccation, when the long term storage of the steel plate coil is carried out, it will become easy to generate rust. From a viewpoint which prevents starting rust generating, an alkaline solution may be made to contact by carrying out the spray of immersion or the alkaline solution to an alkaline solution etc., and processing which neutralizes the acidic solution which remains on the steel plate front face may be performed. As for an alkaline solution, it is desirable that it is 12 or less pH in order to prevent the dissolution of Zn system oxide formed in the front face. If it is within the limits of said pH, there is no limit in the solution to be used and a sodium hydroxide, sodium phosphate, etc. can use it for it.

[0032] After [ said ] carrying out time amount neglect, and also after [ when an alkaline solution is made to contact and neutralization processing is performed, ] performing neutralization processing, before rinsing and drying, it is more desirable to make a hot steam contact. Zinc tends to generate a zinc system oxide by contact to a neutral solution, and a reaction also advances quickly in the state of an elevated temperature. An oxide layer required for improvement in sliding nature in a short time can be made to form certainly by making a hot steam contact. As an approach of making a here hot steam contacting, a steam can be blown into spray water and the approach of spraying this on a steel plate etc. can be used. Although especially the conditions of steam blasting are not specified, they are desirable in it spraying and being more than  $1 \text{ kg/mm}^2$  the temperature of 100 degrees C or more.

[0033] Before making an acidic solution contact as mentioned above and forming an oxide layer, it is

more effective if the oxide layer which remained on the surface is removed. This remains the part, although the surface oxide is destroyed by contact on the roll at the time of temper rolling, and it is because surface reactivity is uneven. As the technique of removing the oxide layer which remained on the surface, the technique removed chemically is effective by processing by immersion or the spray to an alkaline solution. If it is an alkaline solution, the oxide layer which remained on the surface is removed and it can be activated, but since a reaction has long duration in processing late when pH is low, it is desirable that they are ten or more pH. If it is pH of above-mentioned within the limits, there is no limit in the class of solution and a sodium hydroxide etc. can be used.

[0034] The oxide layer in this invention is a layer which consists of one or more sorts of oxides, hydroxides, etc. of a metallic element of Zn, Fe, aluminum, and others.

[0035] Although the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet in which good sliding nature is shown by setting oxide layer thickness in the flat part of a plating surface to 10nm or more is obtained, it is more effective if oxide layer thickness is set to 20nm or more. This is for remaining, even when a surface oxide layer is worn out, and not causing the fall of sliding nature in press-forming processing to which the touch area of metal mold and a workpiece becomes large. On the other hand, since it will become difficult for surface reactivity to fall extremely and to form a chemical conversion coat if it exceeds 200nm although especially the upper limit of oxide layer thickness is not established, it is desirable to be referred to as 200nm or less.

[0036] In addition, it can ask for the thickness of the oxide layer on the front face of a flat part with the Auger electron spectroscopy (AES) combined with Ar ion sputtering. In this approach, after carrying out a spatter by the given thickness, a presentation in that depth can be searched for by relative sensibility factor amendment from the spectral intensity of each element of the measuring object. After the content of O resulting from an oxide or a hydroxide serves as maximum in a certain depth (this may be the maximum surface), it decreases and becomes fixed. The content of O makes the thickness of an oxide the depth used as one half of the sums of maximum and constant value in a location deeper than maximum.

[0037] Here, as for the rate of area of the flat part in a plating front face, considering as 20 - 80% is desirable. At less than 20%, since a touch area with the metal mold in the part (crevice) except a flat part becomes large and the rate of area of the flat part which can control oxide thickness certainly among the area which actually contacts metal mold becomes small, the improvement effect of press-forming nature becomes small. Moreover, the part except a flat part has the role which holds a press oil at the time of press molding. Therefore, if the rate of area of the part except a flat part becomes less than 20%, at the time of press forming, it will lifting-come to be easy of an oil piece, and the improvement effect of press-forming nature will become small (if the rate of area of a flat part exceeds 80%).

[0038] In addition, the flat part on the front face of plating is easily identifiable by observing a front face with an optical microscope or a scanning electron microscope. It can ask for the rate of area of the flat part in a plating front face by carrying out image analysis of the above-mentioned microphotography.

[0039] Although it is required to be related for manufacturing the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet concerning this invention, and to add aluminum during a plating bath, especially alloying element components other than aluminum are not limited. That is, even if Pb, Sb, Si, Sn, Mg, Mn, nickel, Ti, Li, Cu, etc. are contained or added other than aluminum, the effectiveness of this invention is not spoiled.

[0040] Moreover, even if S, N, P, B, Cl, Na, Mn, calcium, Mg, Ba, Sr, Si, etc. are incorporated in an oxide layer by containing an impurity in the processing liquid used for oxidation treatment etc., the effectiveness of this invention is not spoiled.

[0041]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

(Example 1) On cold rolled sheet steel of 0.8mm of board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, the rate of flat part area in a front face was adjusted to 20 - 80% of range by changing the pressing-down load of temper rolling. Then, the oxide layer was formed using the processing facility of a configuration of



being shown in drawing 1.

[0042] That is, after performing immersion processing by the acidic solution tub 2 into the sulfuric-acid acidic solution adjusted to 50 degrees C and pH1.5, the diaphragm roll 3 adjusted the coating weight of the acidic solution of a steel plate side. Subsequently, the spray of the 50-degree C warm water was carried out to the steel plate by #1 washing tub 5, empty through [ of the neutralization tank 6 ] was carried out, by #2 washing tub 7, the spray of the 50-degree C warm water was carried out to the steel plate, it was washed, it dried with the dryer 8, and the oxide layer was formed in the plating front face.

[0043] About some steel plates, neutralization processing of the acidic solution which extracts using the shower spray washer 4 under said processing and by the side of diaphragm roll 3 appearance, and washes a steel plate immediately after, and/or carries out the spray of the alkaline processing liquid (sodium-hydroxide water solution) of pH10 with a neutralization tank 6, and remains on the steel plate front face was carried out.

[0044] Processing conditions are shown in Table 1. Neglect time amount is time amount after the diaphragm roll 3 adjusts the acidic solution coating weight on the front face of a steel plate until it carries out washing initiation with #1 washing tub 5 or a shower bath 4 among Table 1.

[0045] Next, measurement and the press formability test of Fe concentration in a plating coat, the rate of area of a flat part, and oxide layer thickness were performed about the steel plate produced as mentioned above. Moreover, after applying slushing oil to a steel plate, it was left to the outdoors and the existence of generating of the spotted rust of about six months after was investigated so that there might be no effect of the factor of the exteriors, such as dust, those without a spotted rust were made into "O", and those with a spotted rust were made into "x." Measurement of the oxide layer thickness of a flat part and a press formability test were performed as follows.

[0046] (1) After measuring the content (at%) of each element of a flat part and carrying out Ar sputtering by predetermined Mr. Fukashi succeeding with the thickness measurement Auger electron spectroscopy (AES) of an oxide layer, presentation distribution of each element of the depth direction was measured by measuring content of each element in a plating coat by AES, and repeating this. After the content of O resulting from an oxide and a hydroxide serves as max in a certain depth, it decreases and becomes fixed. The content of O made the thickness of an oxide the depth used as one half of the sums of maximum and constant value in the location deeper than maximum. The thickness of the oxide of two or more flat parts ( $n=3$ ) chosen as arbitration was measured, and the average was calculated. In addition, Ar sputtering for 30 seconds was performed as conditioning, and the contamination layer on the front face of a test specimen was removed.

[0047] (2) Press-forming nature evaluation trial (coefficient-of-friction measurement trial)

In order to evaluate press-forming nature, it is the following, and coefficient of friction of each test specimen was made and measured.

[0048] Drawing 2 is the outline front view showing a coefficient-of-friction measuring device. As shown in this drawing, the coefficient-of-friction test sample 11 extracted from the test specimen is fixed to the sample base 12, and the sample base 12 is being fixed to the top face of the slide table 13 in which horizontal migration is possible. The slide table susceptor 15 which has the roller 14 which touched this and which can be moved up and down is formed in the inferior surface of tongue of a slide table 13, and the 1st load cell 17 for measuring the load N with \*\* to the coefficient-of-friction test sample 11 by the bead 16 is attached in the slide table susceptor 15 by pushing up this. The 2nd load cell 18 for measuring the sliding drag force F for moving a slide table 13 horizontally in the condition of having made the above-mentioned pressing force acting is attached in one edge of a slide table 13. in addition -- as a lubricating oil -- the Nihon Parkerizing Co., Ltd. make -- it examined by applying NOx last 550HN to the front face of a sample 11.

[0049] Drawing 3 and 4 are the outline perspective views showing the configuration and dimension of the used bead. The inferior surface of tongue of a bead 16 slides in the condition of having been pushed against the front face of a sample 11. The bead inferior surface of tongue where the lower part of width of face of 10mm, sliding direction die length of 12mm of a sample, and the sliding direction both ends consists of curved surfaces of curvature 4.5mmR, and, as for the configuration of the bead 16 shown in

drawing 3, a sample is forced has a flat surface with a width of face [ of 10mm ], and a sliding direction die length of 3mm. The bead inferior surface of tongue where the lower part of width of face of 10mm, sliding direction die length of 69mm of a sample, and the sliding direction both ends consists of curved surfaces of curvature 4.5mmR, and, as for the configuration of the bead 16 shown in drawing 4, a sample is forced has a flat surface with a width of face [ of 10mm ], and a sliding direction die length of 60mm.

[0050] The coefficient-of-friction measurement trial was performed on two conditions shown below.

(Conditions 1) It considered as forcing load N:400kgf and drawing rate (horizontal migration rate of slide table 13):100 cm/min of a sample using the bead shown in drawing 3.

(Conditions 2) It considered as forcing load N:400kgf and drawing rate (horizontal migration rate of slide table 13):20 cm/min of a sample using the bead shown in drawing 4. The coefficient of friction  $\mu$  between a test specimen and a bead was computed by formula:  $\mu = F/N$ . A test result is shown in

Table 1.

[0051]

[Table 1]

試験材 No.	酸液付着量 (g/m <sup>2</sup> )	酸接触後 放置時間	中和槽 使用	めっき層中 Fe濃度(mass%)	平坦部の 面積率(%)	平坦部 酸化膜厚(nm)	摩擦係数		点錆 有無	備考
							条件1	条件2		
1	-	-	-	9.9	0	-	0.185	0.258	○	比較例1
2	-	-	-	10.9	46	8.5	0.179	0.250	○	比較例2
3	-	-	-	9.6	52	7.9	0.181	0.251	○	比較例3
4	5.0	0秒	-	9.4	49	9.4	0.173	0.231	×	比較例4
5	5.0	0.5秒	-	10.6	63	8.9	0.170	0.229	×	比較例5
6	5.0	1.0秒	-	9.9	58	11.8	0.165	0.221	×	本発明例1
7	5.0	2.0秒	-	10.9	48	15.4	0.158	0.215	×	本発明例2
8	5.0	5.0秒	-	10.9	52	20.1	0.140	0.200	×	本発明例3
9	5.0	10.0秒	-	10.0	66	21.1	0.139	0.198	×	本発明例4
10	5.0	20.0秒	-	10.8	61	21.8	0.139	0.200	×	本発明例5
11	5.0	30.0秒	-	10.6	54	22.0	0.138	0.200	×	本発明例6
12	3.0	1.0秒	-	10.8	59	13.4	0.160	0.215	×	本発明例7
13	3.0	2.0秒	-	10.5	43	17.7	0.155	0.210	×	本発明例8
14	3.0	5.0秒	-	10.5	46	22.4	0.135	0.197	×	本発明例9
15	3.0	10.0秒	-	10.7	51	25.1	0.134	0.195	×	本発明例10
16	3.0	20.0秒	-	11.1	89	26.4	0.133	0.196	×	本発明例11
17	3.0	30.0秒	-	10.9	41	27.1	0.135	0.194	×	本発明例12
18	1.0	1.0秒	○	11.7	55	14.1	0.158	0.216	○	本発明例13
19	1.0	2.0秒	○	10.4	46	18.8	0.157	0.211	○	本発明例14
20	1.0	5.0秒	○	10.5	49	22.6	0.134	0.194	○	本発明例15
21	1.0	10.0秒	○	9.9	54	25.9	0.132	0.191	○	本発明例16
22	1.0	20.0秒	○	10.3	55	27.0	0.133	0.195	○	本発明例17
23	1.0	30.0秒	○	10.9	59	27.9	0.133	0.194	○	本発明例18

[0052] The following matter is clear from the test result of Table 1.

(1) No.1 (example of a comparison) is the example of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to which temper rolling is not performed, and its coefficient of friction is high.

(2) Since formation processing of an oxide is not performed to No.2 and No.3 (example of a comparison) after temper rolling, its thickness of an oxide is as thin as less than 10nm, and its coefficient of friction is high.

(3) Although processing with an acidic solution is performed to No.4 and No.5 (example of a comparison) after temper rolling, since the thickness of an oxide [ in / neglect time amount is shorter than this invention within the limits, and / a flat part ] is less than 10nm, the improvement effect of coefficient of friction is hardly acquired.

[0053] (4) Since No.6-No.11 are immersed to an acidic solution after temper rolling and neglect time amount is in this invention within the limits further, the thickness of an oxide is 10nm or more, and coefficient of friction improves. Furthermore, when the coating weight which was immersed to the acidic solution and adjusted with a diaphragm roll is two or less 3.0 g/m (No.12-No.23) and the same neglect time amount compares, the thickness of an oxide is thick and the improvement effect of coefficient of friction is larger than the case where coating weight exceeds 3.0 g/m<sup>2</sup>.

[0054] (5) No.18-No.23 are the example which carried out the spray of the alkaline processing liquid after processing to the steel plate, and performed neutralization processing. In this case, by performing neutralization processing, there is no spotted rust after carrying out outdoor neglect for a long period of time, and even if it may be kept for a long period of time before the steel plate coil in which the oxide layer was formed using it, it excels in the capacity to prevent rust generating.

[0055] (Example 2) On cold rolled sheet steel of 0.8mm of board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, the rate of flat part area in a front face was adjusted to 20 - 80% of range by changing the pressing-down load of temper rolling. Then, the oxide layer was formed using the processing facility of a configuration of being shown in drawing 1.

[0056] That is, after performing immersion processing by the acidic solution tub 2 into the sulfuric-acid acidic solution adjusted to 50 degrees C and pH1.5, the diaphragm roll 3 adjusted the coating weight of the acidic solution of a steel plate side. Subsequently, after having carried out the spray of the 50-degree C warm water to the steel plate by #1 washing tub 5, having carried out empty through [ of the neutralization tank 6 ], spraying the 100-degree C steam with which the steam was beforehand blown into warm water by #2 washing tub 7 and spraying a steel plate by 2 kg [/mm ] \*\*, it dried with the dryer 8 and the oxide layer was formed in the plating front face.

[0057] About some steel plates, it extracted using the shower spray washer 4 under said processing and by the side of diaphragm roll 3 appearance, and the steel plate was washed immediately after, neutralization processing was performed with the acidic solution which carries out the spray of the alkaline processing liquid (sodium-hydroxide water solution) of pH10 with a neutralization tank 6, and remains on the steel plate front face, and/or it replaced with steam blasting in #2 washing tub 7, and the spray of the 50-degree C warm water was carried out to the steel plate.

[0058] Processing conditions are shown in Table 2. Neglect time amount is time amount after the diaphragm roll 3 adjusts the acidic solution coating weight on the front face of a steel plate until it carries out washing initiation with #1 washing tub 5 or the shower spray washer 4 among Table 2.

[0059] Next, after performing measurement and the press formability test of Fe concentration in a plating coat, the rate of area of a flat part, and oxide layer thickness and applying slushing oil to a steel plate like an example 1 about the specimen produced as mentioned above, it be left to the outdoors and the existence of generating of the spotted rust of about six months after be investigated so that there might be no effect of the factor of the exteriors, such as dust. A test result is shown in Table 2.

[0060]

[Table 2]

試験材 No.	酸液付着量 (g/m <sup>2</sup> )	酸接触後 放置時間	中和槽 使用	水蒸気 吹き付け	めっき層中 Fe濃度(mass%)	平坦部の 面積率(%)	平坦部 酸化膜厚(nm)	摩擦係数		点蝕 有無	備考
								条件1	条件2		
1	-	-	-	-	9.9	0	-	0.185	0.258	○	比較例1
2	-	-	-	-	10.9	46	8.5	0.179	0.250	○	比較例2
3	-	-	-	-	9.6	52	7.9	0.181	0.251	○	比較例3
4	5.0	1.0秒	-	-	9.9	58	11.8	0.165	0.221	×	本発明例A1
5	5.0	2.0秒	-	-	10.9	48	15.4	0.158	0.215	×	本発明例A2
6	5.0	5.0秒	-	-	10.9	52	20.1	0.140	0.200	×	本発明例A3
7	5.0	10.0秒	-	-	10.0	66	21.1	0.139	0.198	×	本発明例A4
8	5.0	20.0秒	-	-	10.6	61	21.8	0.139	0.200	×	本発明例A5
9	5.0	30.0秒	-	-	10.6	54	22.0	0.138	0.200	×	本発明例A6
10	5.0	0秒	-	○	11.5	48	10.1	0.163	0.222	×	比較例4
11	5.0	0.5秒	-	○	11.9	65	11.7	0.160	0.220	×	比較例5
12	5.0	1.0秒	-	○	10.1	51	16.3	0.152	0.211	×	本発明例1
13	5.0	2.0秒	-	○	10.4	53	18.7	0.147	0.208	×	本発明例2
14	5.0	5.0秒	-	○	10.8	49	25.7	0.133	0.191	×	本発明例3
15	5.0	10.0秒	-	○	11.2	64	26.7	0.134	0.189	×	本発明例4
16	5.0	20.0秒	-	○	10.2	48	29.1	0.130	0.190	×	本発明例5
17	5.0	30.0秒	-	○	10.0	49	29.5	0.131	0.188	×	本発明例6
18	3.0	1.0秒	-	○	9.5	51	17.5	0.150	0.207	×	本発明例7
19	3.0	2.0秒	-	○	10.7	66	19.4	0.145	0.203	×	本発明例8
20	3.0	5.0秒	-	○	10.0	57	29.6	0.129	0.185	×	本発明例9
21	3.0	10.0秒	-	○	9.8	54	30.0	0.127	0.184	×	本発明例10
22	3.0	20.0秒	-	○	11.5	68	30.3	0.128	0.185	×	本発明例11
23	3.0	30.0秒	-	○	11.5	60	30.6	0.126	0.185	×	本発明例12
24	1.0	1.0秒	○	○	12.0	43	16.8	0.150	0.205	○	本発明例13
25	1.0	2.0秒	○	○	12.0	47	19.5	0.144	0.200	○	本発明例14
26	1.0	5.0秒	○	○	11.2	50	29.9	0.127	0.186	○	本発明例15
27	1.0	10.0秒	○	○	11.1	58	30.5	0.126	0.185	○	本発明例16
28	1.0	20.0秒	○	○	9.1	44	30.8	0.128	0.186	○	本発明例17
29	1.0	30.0秒	○	○	9.3	49	31.0	0.127	0.184	○	本発明例18

[0061] The following matter is clear from the test result of Table 2.

(1) No.1 (example of a comparison) is the example of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to which temper rolling is not performed, and its coefficient of friction is high.

(2) Since formation processing of an oxide is not performed to No.2 and No.3 (example of a comparison) after temper rolling, its thickness of an oxide is as thin as less than 10nm, and its coefficient of friction is high.

[0062] (3) No.12-No.29 have the neglect time amount after being immersed in an acidic solution in this invention within the limits, and since steam blasting processing is performed further, coefficient of friction is improved for all. Furthermore, when the coating weight which was immersed to the acidic solution and adjusted with a diaphragm roll is two or less 3.0 g/m (No.18-No.29) and the same neglect time amount compares, the thickness of an oxide is thick and the improvement effect of coefficient of friction is larger than the case where coating weight exceeds 3.0 g/m<sup>2</sup>. On the other hand, when the neglect time amount after being immersed in an acidic solution is not included in this invention within the limits (No.10, No.11), although the improvement effect of coefficient of friction is seen, as compared with said No.12-No.29, an improvement effect is small [ an improvement effect ].

[0063] Moreover, No.12-No.29 have the more large improvement effect of coefficient of friction compared with the case (No.4-No.9) where steam treatment is not performed, although it is immersed in an acidic solution and neglect time amount is further included in this invention within the limits.

[0064] (4) No.24-No.29 are the example which carried out the spray of the alkaline processing liquid after processing to the steel plate, and performed neutralization processing. In this case, by performing neutralization processing, there is no spotted rust after carrying out outdoor neglect for a long period of time, and even if it may be kept for a long period of time before the steel plate coil in which the oxide layer was formed using it, it excels in the capacity to prevent rust generating.

[0065] (Example 3) On cold rolled sheet steel of 0.8mm of board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, the rate of flat part area in a front face was adjusted to 20 - 80% of range by changing the pressing-down load of temper rolling. Then, the oxide layer was formed using the processing facility of a configuration of being shown in drawing 5.

[0066] That is, after performing immersion processing by the acidic solution tub 2 into the sulfuric-acid acidic solution adjusted to 50 degrees C and pH1.5, the diaphragm roll 3 adjusted the coating weight of the acidic solution of a steel plate side. Subsequently, the spray of the 50-degree C warm water was carried out to the steel plate by #1 washing tub 5, empty through [ of the neutralization tank 6 ] was carried out, by #2 washing tub 7, the spray of the 50-degree C warm water was carried out to the steel plate, it was washed, it dried with the dryer 8, and the oxide layer was formed in the plating front face.

[0067] Moreover, about some steel plates, any one or more processings in the processing which used the alkaline solution by the activation tub 1 before the processing which extracts using the shower spray washer 4 under said processing and by the side of diaphragm roll 3 appearance, and washes a steel plate immediately after, and the immersion processing to the above-mentioned acidic solution, and the neutralization processing which carries out the spray of the alkaline processing liquid (sodium-hydroxide water solution) of pH10 with a neutralization tank 6 were performed.

[0068] Processing conditions are shown in Table 3. Neglect time amount is time amount after the diaphragm roll 3 adjusts the acidic solution coating weight on the front face of a steel plate until it carries out washing initiation with #1 washing tub 6 or the shower spray washer 4 among Table 3.

[0069] Next, after performing measurement and the press formability test of Fe concentration in a plating coat, the rate of area of a flat part, and oxide layer thickness and applying slushing oil to a steel plate like an example 1 about the specimen produced as mentioned above, it be left to the outdoors and the existence of generating of the spotted rust of about six months after be investigated so that there might be no effect of the factor of the exteriors, such as dust. A test result is shown in Table 3.

[0070]

[Table 3]

試験材 No.	活性化槽 使用	酸液付着量 (g/m <sup>2</sup> )	酸接触後 放置時間	中和槽 使用	めっき層中 Fe濃度(mass%)	平坦部の 面積率(%)	平坦部 酸化膜厚(nm)	摩擦係数		点錆 有無	備考
1	-	-	-	-	9.9	0	-	0.185	0.258	○	比較例1
2	-	-	-	-	10.9	46	8.5	0.179	0.250	○	比較例2
3	-	-	-	-	9.6	52	7.9	0.181	0.251	○	比較例3
4	-	5.0	1.0秒	-	9.9	58	11.8	0.165	0.221	×	本発明例A1
5	-	5.0	2.0秒	-	10.9	48	15.4	0.158	0.215	×	本発明例A2
6	-	5.0	5.0秒	-	10.9	52	20.1	0.140	0.200	×	本発明例A3
7	-	5.0	10.0秒	-	10.0	66	21.1	0.139	0.198	×	本発明例A4
8	-	5.0	20.0秒	-	10.6	61	21.8	0.139	0.200	×	本発明例A5
9	-	5.0	30.0秒	-	10.6	54	22.0	0.138	0.200	×	本発明例A6
10	○	5.0	0秒	-	9.8	64	29.4	0.130	0.170	×	比較例4
11	○	5.0	0.5秒	-	11.5	45	30.9	0.128	0.168	×	比較例5
12	○	5.0	1.0秒	-	11.5	51	32.4	0.120	0.159	×	本発明例1
13	○	5.0	2.0秒	-	12.1	56	33.1	0.115	0.158	×	本発明例2
14	○	5.0	5.0秒	-	12.2	68	34.1	0.112	0.157	×	本発明例3
15	○	5.0	10.0秒	-	11.9	62	36.1	0.111	0.158	×	本発明例4
16	○	5.0	20.0秒	-	9.6	48	38.4	0.110	0.157	×	本発明例5
17	○	5.0	30.0秒	-	9.5	43	39.5	0.110	0.157	×	本発明例6
18	○	3.0	1.0秒	-	7.5	47	33.4	0.117	0.157	×	本発明例7
19	○	3.0	2.0秒	-	7.7	51	36.2	0.113	0.155	×	本発明例8
20	○	3.0	5.0秒	-	9.7	58	37.5	0.108	0.154	×	本発明例9
21	○	3.0	10.0秒	-	9.7	67	39.6	0.107	0.153	×	本発明例10
22	○	3.0	20.0秒	-	9.8	47	40.1	0.108	0.153	×	本発明例11
23	○	3.0	30.0秒	-	10.0	51	42.3	0.106	0.153	×	本発明例12
24	○	1.0	1.0秒	○	8.6	41	33.6	0.118	0.157	○	本発明例13
25	○	1.0	2.0秒	○	9.0	62	36.9	0.112	0.155	○	本発明例14
26	○	1.0	5.0秒	○	10.3	59	38.0	0.111	0.154	○	本発明例15
27	○	1.0	10.0秒	○	10.3	54	40.5	0.108	0.154	○	本発明例16
28	○	1.0	20.0秒	○	11.2	64	41.1	0.109	0.153	○	本発明例17
29	○	1.0	30.0秒	○	11.3	47	43.5	0.108	0.153	○	本発明例18

[0071] The following matter is clear from the test result of Table 3.

(1) No.1 (example of a comparison) is the example of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to which temper rolling is not performed, and its coefficient of friction is high.

(2) Since formation processing of an oxide is not performed to No.2 and No.3 (example of a comparison) after temper rolling, its thickness of an oxide is as thin as less than 10nm, and its coefficient of friction is high.

[0072] (3) Since No.12-No.29 have the neglect time amount after performing activation after temper rolling and being further immersed in an acidic solution in this invention within the limits, coefficient of friction is improved for all. Furthermore, when the coating weight which was immersed to the acidic solution and adjusted with a diaphragm roll is two or less 3.0 g/m (No.18-No.29) and the same neglect time amount compares, the thickness of an oxide is thick and the improvement effect of coefficient of friction is larger than the case where coating weight exceeds 3.0 g/m<sup>2</sup>. On the other hand, when the neglect time amount after being immersed in an acidic solution is not included in this invention within the limits (No.10, No.11), although the improvement effect of coefficient of friction is seen, as compared with said No.12-No.29, an improvement effect is small [ an improvement effect ].

[0073] Moreover, No.12-No.29 have the more large improvement effect of coefficient of friction compared with the case (No.4-No.9) where activation is not performed, although it is immersed in an acidic solution and neglect time amount is further included in this invention within the limits.

[0074] (4) No.24-No.29 are the example which carried out the spray of the alkaline processing liquid after processing to the steel plate, and performed neutralization processing. In this case, by performing neutralization processing, there is no spotted rust after carrying out outdoor neglect for a long period of time, and even if it may be kept for a long period of time before the steel plate coil in which the oxide layer was formed using it, it excels in the capacity to prevent rust generating.

[0075] (Example 4) On cold rolled sheet steel of 0.8mm of board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, the rate of flat part area in a front face was adjusted to 20 - 80% of range by changing the pressing-down load of temper rolling. Then, the oxide layer was formed using the processing facility of a configuration of being shown in drawing 5.

[0076] That is, after performing immersion processing by the acidic solution tub 2 into the sulfuric-acid acidic solution adjusted to 50 degrees C and pH1.5, the diaphragm roll 3 adjusted the coating weight of the acidic solution of a steel plate side. Subsequently, the spray of the 50-degree C warm water was carried out to the steel plate by #1 washing tub 5, empty through [ of the neutralization tank 6 ] was carried out, by #2 washing tub 7, the spray of the 50-degree C warm water was carried out to the steel plate, it was washed, it dried with the dryer 8, and the oxide layer was formed in the plating front face.

[0077] About some steel plates, processing which used the alkaline solution by the activation tub 1 before the immersion processing to the above-mentioned acidic solution was performed. Moreover, carry out the spray of the alkaline processing liquid (sodium-hydroxide water solution) of pH10 about some steel plates with the processing and the neutralization tank 6 which extract using the shower spray washer 4 under said processing and by the side of diaphragm roll 3 appearance, and wash a steel plate immediately after. Any one or more of the processings which replace with a warm water spray, spray the 100-degree C steam with which the steam was beforehand blown into warm water by neutralization processing of the acidic solution which remains on the steel plate front face, and #2 washing tub, and are sprayed on a steel plate by 2 1kg [/mm ] \*\* were given.

[0078] Processing conditions are shown in Table 4 and 5. Among Table 4 and 5, after neglect time amount adjusts the acidic solution coating weight on the front face of a steel plate with the diaphragm roll 3, it is in #1 washing tub 6 or the shower spray washer 4, and is time amount until it carries out washing initiation.

[0079] Next, after performing measurement and the press formability test of Fe concentration in a plating coat, the rate of area of a flat part, and oxide layer thickness and applying slushing oil to a steel plate like an example 1 about the specimen produced as mentioned above, it be left to the outdoors and the existence of generating of the spotted rust of about six months after be investigated so that there might be no effect of the factor of the exteriors, such as dust. A test result is shown in Table 4 and 5.

[0080]

[Table 4]

試験材 No.	活性化結 使用	酸液付着量 (g/m <sup>2</sup> )	酸液処理後 放置時間	中和槽 使用	水蒸気 吹き付け	めっき層中 Fe濃度(mass%)	平坦部の 面積率(%)	平坦部の 酸化膜厚(nm)	摩滅係数		点蝕 有無	備考
									条件1	条件2		
1	-	-	-	-	-	9.9	0	-	0.185	0.258	○	比較例1
2	-	-	-	-	-	10.9	46	8.5	0.179	0.250	○	比較例2
3	-	-	-	-	-	9.6	52	7.9	0.181	0.251	○	比較例3
4	-	5.0	1.0秒	-	-	9.9	58	11.8	0.165	0.221	×	本発明例A1
5	-	5.0	2.0秒	-	-	10.9	48	15.4	0.158	0.215	×	本発明例A2
6	-	5.0	5.0秒	-	-	10.9	52	20.1	0.140	0.200	×	本発明例A3
7	-	5.0	10.0秒	-	-	10.0	66	21.1	0.139	0.198	×	本発明例A4
8	-	5.0	20.0秒	-	-	10.6	61	21.8	0.139	0.200	×	本発明例A5
9	-	5.0	30.0秒	-	-	10.6	54	22.0	0.138	0.200	×	本発明例A6
10	-	5.0	1.0秒	-	○	10.1	51	16.3	0.152	0.211	×	本発明例B1
11	-	5.0	2.0秒	-	○	10.4	53	18.7	0.147	0.208	×	本発明例B2
12	-	5.0	5.0秒	-	○	10.8	49	25.7	0.133	0.191	×	本発明例B3
13	-	5.0	10.0秒	-	○	11.2	64	26.7	0.134	0.189	×	本発明例B4
14	-	5.0	20.0秒	-	○	10.2	48	29.1	0.130	0.190	×	本発明例B5
15	-	5.0	30.0秒	-	○	10.0	49	29.5	0.131	0.188	×	本発明例B6
16	○	5.0	1.0秒	-	-	11.5	51	32.4	0.120	0.159	×	本発明例C1
17	○	5.0	2.0秒	-	-	12.1	56	33.1	0.115	0.158	×	本発明例C2
18	○	5.0	5.0秒	-	-	12.2	68	34.1	0.112	0.157	×	本発明例C3
19	○	5.0	10.0秒	-	-	11.9	62	36.1	0.111	0.158	×	本発明例C4
20	○	5.0	20.0秒	-	-	9.6	48	38.4	0.110	0.157	×	本発明例C5
21	○	5.0	30.0秒	-	-	9.5	43	39.5	0.110	0.157	×	本発明例C6
22	○	5.0	0秒	-	○	10.5	49	33.5	0.117	0.155	×	比較例4
23	○	5.0	0.5秒	-	○	10.4	67	33.9	0.114	0.155	×	比較例5

[0081]

[Table 5]

試験材 No.	活性化槽 使用	酸液付着量 (g/m <sup>2</sup> )	酸液処理後 放置時間	中和槽 使用	水蒸気 吹き付け	めっき層中 Fe濃度 (mass%)	平坦部の 面積率 (%)	平坦部の 酸化膜厚 (nm)	摩擦係数		品質 有無	備考
									条件1	条件2		
24	○	5.0	1.0秒	-	○	10.0	63	38.4	0.110	0.150	×	本発明例1
25	○	5.0	2.0秒	-	○	9.4	51	40.2	0.109	0.149	×	本発明例2
26	○	5.0	5.0秒	-	○	9.5	55	42.3	0.108	0.150	×	本発明例3
27	○	5.0	10.0秒	-	○	7.6	48	43.1	0.106	0.149	×	本発明例4
28	○	5.0	20.0秒	-	○	8.7	51	43.5	0.105	0.149	×	本発明例5
29	○	5.0	30.0秒	-	○	8.9	59	43.3	0.105	0.149	×	本発明例6
30	○	3.0	1.0秒	-	○	10.4	66	42.7	0.107	0.147	×	本発明例7
31	○	3.0	2.0秒	-	○	10.1	41	43.2	0.106	0.147	×	本発明例8
32	○	3.0	5.0秒	-	○	9.7	50	43.3	0.105	0.146	×	本発明例9
33	○	3.0	10.0秒	-	○	9.7	53	43.9	0.105	0.146	×	本発明例10
34	○	3.0	20.0秒	-	○	9.8	44	43.5	0.105	0.147	×	本発明例11
35	○	3.0	30.0秒	-	○	10.0	42	44.0	0.106	0.147	×	本発明例12
36	○	1.0	1.0秒	○	○	8.6	66	41.9	0.107	0.147	○	本発明例13
37	○	1.0	2.0秒	○	○	9.0	57	42.5	0.106	0.146	○	本発明例14
38	○	1.0	5.0秒	○	○	10.3	45	43.3	0.105	0.145	○	本発明例15
39	○	1.0	10.0秒	○	○	10.3	48	43.8	0.105	0.146	○	本発明例16
40	○	1.0	20.0秒	○	○	11.2	51	43.2	0.105	0.146	○	本発明例17
41	○	1.0	30.0秒	○	○	11.3	57	43.3	0.105	0.145	○	本発明例18

[0082] The following matter is clear from the test result of Table 4 and 5.

- (1) No.1 (example of a comparison) is the example of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to which temper rolling is not performed, and its coefficient of friction is high.
- (2) Since formation processing of an oxide is not performed to No.2 and No.3 (example of a comparison) after temper rolling, its thickness of an oxide is as thin as less than 10nm, and its coefficient of friction is high.

[0083] (3) No.24-No.41 perform activation after temper rolling, the neglect time amount after being further immersed in an acidic solution is in this invention within the limits, and since steam blasting processing is performed after that, coefficient of friction is improved for all. Furthermore, when the coating weight which was immersed to the acidic solution and adjusted with a diaphragm roll is two or less 3.0 g/m (No.30-No.41) and the same neglect time amount compares, the thickness of an oxide is thick and the improvement effect of coefficient of friction is larger than the case where coating weight



exceeds 3.0 g/m<sup>2</sup>. On the other hand, when the neglect time amount after being immersed in an acidic solution is not included in this invention within the limits (No.22, No.23), although the improvement effect of coefficient of friction is seen, as compared with said No.24-No.41, an improvement effect is small [ an improvement effect ].

[0084] Moreover, although it is immersed in an acidic solution and neglect time amount is further included in this invention within the limits, when neither activation nor steam blasting processing is performed (No.4-No.9), compared with the case (No.10-No.22) where only either is given, the improvement effect of coefficient of friction is more large [ No.24-No.41 ].

[0085] (4) No.36-No.41 are the example which carried out the spray of the alkaline processing liquid after processing to the steel plate, and performed neutralization processing. In this case, by performing neutralization processing, there is no spotted rust after carrying out outdoor neglect for a long period of time, and even if it may be kept for a long period of time before the steel plate coil in which the oxide layer was formed using it, it excels in the capacity to prevent rust generating.

[0086]

[Effect of the Invention] According to this invention, the sliding friction at the time of press forming is small, and can manufacture the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet in which the press-forming nature which stabilized and was excellent is shown.

---

[Translation done.]

PAT-NO: JP02002256448A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002256448 A

TITLE: METHOD FOR MANUFACTURING GALVANNEALED STEEL SHEET

PUBN-DATE: September 11, 2002

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
GAMA, AKIRA	N/A
MIYAGAWA, YOICHI	N/A
NOIDE, SHUNSAKU	N/A
IWABUCHI, MASAHIRO	N/A
OMORI, KOJI	N/A
OSAKI, YASUNORI	N/A
TOMONAGA, SHINICHI	N/A
TAIRA, SHOICHIRO	N/A
SUGIMOTO, YOSHIHARU	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NKK CORP	N/A

APPL-NO: JP2001059914

APPL-DATE: March 5, 2001

INT-CL (IPC): C23C022/53, C23C002/06, C23C002/26, C23C002/40, C23C022/78  
, C23C022/83, C23C028/00

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a galvanized steel sheet superior in a sliding property at press-forming.

**SOLUTION:** The method for manufacturing the galvanized steel sheet having a flat part with an area factor of 20-80% on the plated surface with an iron-zinc alloy, and an oxide layer of the thickness of 10 nm or thicker on the surface of the flat part, includes subjecting the steel sheet to hot-dip galvanizing, further alloying it with a heat treatment, temper rolling it, then contacting it with an acid solution, leaving it for 1.0-30.0 seconds after finishing contacting, washing with water, and drying it. The method also includes contacting the steel sheet with steam, before the washing and drying, and after leaving it for the 1.0-30.0 seconds. The method further includes activating the surface by contacting it with an alkaline solution, before contacting it with the acid solution and after the temper rolling.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-256448  
(P2002-256448A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)	
C 2 3 C	22/53	C 2 3 C	22/53	4 K 0 2 6
	2/06		2/06	4 K 0 2 7
	2/26		2/26	4 K 0 4 4
	2/40		2/40	
	22/78		22/78	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2001-59914(P2001-59914)

(22) 出願日 平成13年3月5日 (2001.3.5)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 蒲 昭

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72) 発明者 宮川 洋一

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(74) 代理人 100116230

弁理士 中濱 泰光

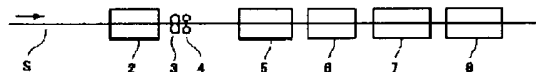
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プレス成形時の摺動性に優れた合金化溶融めっき鋼板の製造方法を提供する。

【解決手段】 鉄-亜鉛合金めっき表面に面積率が20～80%の平坦部を有し、その平坦部の表層に厚さが10nm以上の酸化物層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに際し、鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、さらに加熱処理により合金化し、調質圧延を施した後、酸性溶液と接触させ、接触終了後1.0～30.0秒放置した後水洗、乾燥する。また酸性溶液と接触終了後1.0～30.0秒放置した後水洗、乾燥する前に、水蒸気と接触させる。また調質圧延を施した後酸性溶液と接触させる前に、アルカリ性溶液に接触させて表面の活性化処理を施す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄-亜鉛合金めっき表面に面積率が20～80%の平坦部を有し、その平坦部の表層に厚さが10nm以上の酸化物層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに際し、鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、さらに加熱処理により合金化し、調質圧延を施した後、酸性溶液と接触させ、接触終了後1.0～30.0秒放置した後水洗、乾燥することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項2】 酸性溶液と接触終了後1.0～30.0秒放置した後水洗、乾燥する前に、水蒸気と接触させることを特徴とする請求項1に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項3】 調質圧延を施した後酸性溶液と接触させる前に、アルカリ性溶液に接触させて表面の活性化処理を施すことを特徴とする請求項1または2に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項4】 酸性溶液と接触後該酸性溶液の付着量を片面あたり3.0g/m<sup>2</sup>以下に調整した後1.0～30.0秒放置することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項5】 酸性溶液が、FeおよびZnイオンを含む酸性溶液であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、プレス成形時における摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は亜鉛めっき鋼板と比較して溶接性および塗装性に優れることから、自動車車体用途を中心に広範な分野で広く利用されている。そのような用途での合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、プレス成形を施されて使用に供される。しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、冷延鋼板に比べてプレス成形性が劣るという欠点を有する。これはプレス金型での合金化溶融めっき鋼板の摺動抵抗が冷延鋼板に比べて大きいことが原因である。すなわち、金型とビードでの摺動抵抗が大きい部分で合金化溶融亜鉛めっき鋼板がプレス金型に流入しにくくなり、鋼板の破断が起りやすい。

【0003】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼板に亜鉛めっきを施した後、加熱処理を行い、鋼板中のFeとめっき層中のZnが拡散する合金化反応が生じることにより、Fe-Zn合金相を形成させたものである。このFe-Zn合金相は、通常、 $\Gamma$ 相、 $\delta_1$ 相、 $\delta_2$ 相からなる皮膜であり、Fe濃度が低くなるに従い、すなわち、 $\Gamma$ 相→ $\delta_1$ 相→ $\delta_2$ 相の順で、硬度ならびに融点が低下する傾向がある。このため、摺動性の観点からは、高硬度で、融点が高く凝着の起こりにくい高Fe濃度の皮膜が有効であり、プレス成

形性を重視する合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、皮膜中の平均Fe濃度を高めに製造されている。

【0004】しかしながら、高Fe濃度の皮膜では、めっき鋼板界面に硬くて脆い $\Gamma$ 相が形成されやすく加工時に、界面から剥離する現象、いわゆるパウダリングが生じ易い問題を有している。このため、特開平1-319661号公報に示されているように、摺動性と耐パウダリング性を両立するために、上層に第二層として硬質のFe系合金を電気めっきなどの手法により付与する方法がとられている。

【0005】亜鉛めっき鋼板使用時のプレス成形性を向上させる方法としては、この他に、高粘度の潤滑油を塗布する方法が広く用いられている。しかし、この方法では、潤滑油の高粘性のために塗装工程で脱脂不良による塗装欠陥が発生したり、また、プレス時の油切れにより、プレス性能が不安定になる等の問題がある。従って、合金化溶融亜鉛めっき自身のプレス成形性が改善されることが強く要請されている。

【0006】上記の問題を解決する方法として、特開昭53-60332号公報および特開平2-190483号公報には、亜鉛めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布酸化処理、または加熱処理を施すことにより、ZnOを主体とする酸化膜を形成させて溶接性、または加工性を向上させる技術を開示している。

【0007】特開平4-88196号公報は、亜鉛めっき鋼板の表面に、リン酸ナトリウム5～60g/lを含みpH2～6の水溶液にめっき鋼板を浸漬するか、電解処理を行うか、または、上記水溶液を塗布することにより、P酸化物を主体とした酸化膜を形成して、プレス成形性及び化成処理性を向上させる技術を開示している。

【0008】特開平3-191093号公報は、亜鉛めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布処理、塗布酸化処理、または加熱処理により、Ni酸化物を生成させることにより、プレス成形性及び化成処理性を向上させる技術を開示している。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の先行技術を合金化溶融亜鉛めっき鋼板に適用した場合、プレス成形性の改善効果を安定して得ることはできない。本発明者らは、その原因について詳細な検討を行った結果、合金化溶融めっき鋼板はAl酸化物が存在することにより表面の反応性が劣ること、及び表面の凹凸が大きいたことが原因であることを見出した。即ち、先行技術を合金化溶融めっき鋼板に適用した場合、表面の反応性が低いと、電解処理、浸漬処理、塗布酸化処理及び加熱処理等を行っても、所定の皮膜を表面に形成することは困難であり、反応性の低い部分、すなわち、Al酸化物量が多い部分では膜厚が薄くなってしまふ。また、表面の凹凸が大きいたため、プレス成型時にプレス金型と直接接触するのは表面の凸部となるが、凸部のうち膜厚の薄

い部分と金型との接触部での摺動抵抗が大きくなり、プレス成形性の改善効果が十分には得られない。

【0010】本発明は上記の問題点を改善し、プレス成形時の摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、合金化溶融めっき鋼板表面に存在する平坦部表層の酸化物層厚さを10nm以上に制御することで、安定して優れたプレス成形性が得られることを知見した。

【0012】合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面の上記平坦部は、周囲と比較すると凸部として存在する。プレス成形時に実際にプレス金型と接触するのは、この平坦部が主体となるため、この平坦部における摺動抵抗を小さくすれば、プレス成形性を安定して改善することができる。この平坦部における摺動抵抗を小さくするには、めっき層と金型との凝着を防ぐのが有効であり、そのためには、めっき層の表面に、硬質かつ高融点の皮膜を形成することが有効である。この観点から検討を進めた結果、平坦部表層の酸化物層厚さを制御することが有効であり、こうして平坦部表層の酸化膜厚を制御すると、めっき層と金型の凝着が生じず、良好な摺動性を示すことを見出した。また、このような酸化膜厚の形成には、酸性溶液と接触させてめっき表層に酸化物層を形成する方法が有効なことが明らかになった。

【0013】本発明者らは、前記の知見に基づいて、合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法について特許出願した(特願2000-212591)。この出願に係る発明は、鉄-亜鉛合金めっき表面に面積率が20~80%の平坦部を有し、その平坦部の表層に厚さが10nm以上の酸化物層を有することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板であり、前記鋼板を製造するに際し、鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、さらに加熱処理により合金化し、調質圧延を施した後に、酸性溶液と接触させてめっき表層に酸化物層を形成することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0014】本発明者等は、プレス成形時の摺動性に優れた合金化溶融めっき鋼板の製造方法についてさらに検討した結果、前記製造方法において、酸性溶液に接触終了後1.0~30.0秒放置した後水洗、乾燥することによって、摺動特性に優れた鋼板をより安定に製造できることが明らかになった。

【0015】本発明は、以上の知見に基いてなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

【0016】(1)鉄-亜鉛合金めっき表面に面積率が20~80%の平坦部を有し、その平坦部の表層に厚さが10nm以上の酸化物層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに際し、鋼板に溶融亜鉛めっきを施し、さらに加熱処理により合金化し、調質圧延を施した後、酸性溶液

と接触させ、接触終了後1.0~30.0秒放置した後水洗、乾燥することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0017】(2)酸性溶液と接触終了後1.0~30.0秒放置した後水洗、乾燥する前に、水蒸気と接触させることを特徴とする前記(1)に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0018】(3)調質圧延を施した後酸性溶液と接触させる前に、アルカリ性溶液に接触させて表面の活性化処理を施すことを特徴とする前記(1)または(2)に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0019】(4)酸性溶液と接触後該酸性溶液の付着量を片面あたり3.0g/m<sup>2</sup>以下に調整した後1.0~30.0秒放置することを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0020】(5)酸性溶液が、FeおよびZnイオンを含む酸性溶液であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0021】

【発明の実施の形態】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造の際には、鋼板に溶融亜鉛めっきを施した後に、さらに加熱し合金化処理が施されるが、この合金化処理時の鋼板-めっき界面の反応性の差により、合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面には凹凸が存在する。しかしながら、合金化処理後には、通常、材質確保のために調質圧延が施され、この調質圧延時のロールとの接触により、めっき表面は平滑化され凹凸が緩和される。従って、プレス成型時には、金型がめっき表面の凸部を押しつぶすのに必要な力が低下し、摺動特性を向上させることができる。

【0022】合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面の平坦部は、プレス成形時に金型が直接接触する部分であるため、金型との凝着を防止する硬質かつ高融点の物質が存在することが、摺動性の向上には重要である。この点では、表層に酸化物層を存在させることは、酸化物層が金型との凝着を防止するため、摺動特性の向上に有効である。

【0023】実際のプレス成形時には、表層の酸化物は摩耗し、削り取られるため、金型と被加工材の接触面積が大きい場合には、十分に厚い酸化膜の存在が必要である。めっき表面には合金化処理時の加熱により酸化物層が形成されているものの、調質圧延時のロールとの接触により大部分が破壊され、新生面が露出しているため、良好な摺動性を得るためには調質圧延以前に厚い酸化物層を形成しなければならない。また、このことを考慮に入れて、調質圧延前に厚い酸化物層を形成させたとしても、調質圧延時に生じる酸化物層の破壊を避けることはできないため、平坦部の酸化物層が不均一に存在し、良好な摺動性を安定して得ることはできない。

【0024】このため、調質圧延が施された合金化溶融亜鉛めっき鋼板、特にめっき表面平坦部に、均一に酸化

物層を形成する処理を施すと良好な摺動性を安定的に得ることができる。

【0025】合金化溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液と接触させることによってめっき表層に酸化物層を形成することができるが、酸性溶液に接触終了後1.0~30.0秒放置した後水洗、乾燥することにより、めっき表面平坦部に摺動特性に優れた酸化物層を安定して形成することができる。

【0026】この酸化物層形成メカニズムについては明確ではないが、酸性溶液に接触終了後1.0~30.0秒放置した後、水洗、乾燥することによって、酸性溶液との接触によって生成する亜鉛の水酸化物の生成反応が一層促進され、めっき表層に酸化物をより確実に形成できるものと考えられる。放置時間が30.0秒を超えると摺動特性を向上する効果が飽和するので、放置時間は30.0秒以下が好ましい。ここでの接触終了とは、浸漬・スプレーなどの方法により酸性溶液をめっき鋼板に供給する処理が終了した段階と定義する。

【0027】上記処理に使用する酸性溶液のpHが低すぎると、亜鉛の溶解は促進されるが、酸化物が生成しにくくなるため、pH1以上であることが望ましい。一方、pHが高すぎると亜鉛溶解の反応速度が低くなるため、液のpHは5以下であることが望ましい。

【0028】酸性溶液と接触させる方法には、めっき鋼板を酸性溶液に浸漬する方法、めっき鋼板に酸性溶液をスプレーする方法、塗布ロールを介して酸性溶液をめっき鋼板に塗布する方法等がある。

【0029】前記処理に使用する酸性溶液としては、FeおよびZnイオンを含む酸性溶液を使用できる。FeおよびZnイオンを含む液を使用すると、酸化処理後の摩擦係数のばらつきが減少する効果があり、またこれらはめっき皮膜に含まれている成分であるため、これらの成分がめっき表面に残っても悪影響がない。

【0030】酸性溶液と接触後、酸性溶液の付着量を片面あたり3.0g/m<sup>2</sup>以下に調整し、その後前記時間放置することがより好ましい。付着量を前記範囲にすることによって、その後の放置工程における亜鉛の水酸化物の生成反応を促進する作用を向上できるためと考えられる。付着量調整は絞りロール、エアワイピング等で行うことができる。

【0031】酸性溶液が水洗、乾燥後の鋼板表面に残存すると、鋼板コイルが長期保管されたときに錆が発生しやすくなる。係る錆発生を防止する観点から、アルカリ性溶液に浸漬あるいはアルカリ性溶液をスプレーするなどの方法でアルカリ性溶液と接触させて、鋼板表面に残存している酸性溶液を中和する処理を施してもよい。アルカリ性溶液は、表面に形成されたZn系酸化物の溶解を防止するためpH12以下であることが望ましい。前記pHの範囲内であれば、使用する溶液に制限はなく、水酸化ナトリウム、リン酸ナトリウムなど使用することができ

る。

【0032】前記時間放置した後、またさらにアルカリ性溶液に接触させて中和処理を施した場合は中和処理を施した後、水洗、乾燥する前に、高温の水蒸気と接触させることがより好ましい。亜鉛は、中性溶液との接触により亜鉛系酸化物を生成しやすく、高温状態では反応もすばやく進行する。高温の水蒸気と接触させることによって、短時間で摺動性の向上に必要な酸化物層を確実に形成させることができる。ここで高温の水蒸気と接触させる方法としては、スプレー水に水蒸気を吹き込み、これを鋼板に吹き付ける方法等を用いることができる。水蒸気吹き付けの条件は特に規定しないが、温度100℃以上、吹き付け圧1kg/mm<sup>2</sup>以上であると好ましい。

【0033】上記のように酸性溶液に接触させて酸化物層を形成する前に、表層に残存した酸化物層を除去するとより効果的である。これは、調質圧延時のロールとの接触により表層酸化物は破壊されているものの一部残存しており、表面の反応性が不均一なためである。表層に残存した酸化物層を除去する手法としては、アルカリ性溶液に浸漬あるいはスプレーなどで処理することにより、化学的に除去する手法が有効である。アルカリ性溶液であれば、表層に残存した酸化物層を除去し活性化できるが、pHが低いと反応が遅く処理に長時間を有するため、pH10以上であることが望ましい。上記範囲内のpHであれば溶液の種類に制限はなく、水酸化ナトリウムなどを用いることができる。

【0034】本発明における酸化物層とは、Zn、Fe、Al及びその他の金属元素の1種以上の酸化物及び／又は水酸化物などからなる層のことである。

【0035】めっき表層の平坦部における酸化物層の厚さを10nm以上とすることにより、良好な摺動性を示す合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られるが、酸化物層の厚さを20nm以上とするとより効果的である。これは、金型と被加工物の接触面積が大きくなるプレス成形加工において、表層の酸化物層が摩耗した場合でも残存し、摺動性の低下を招くことがないためである。一方、酸化物層の厚さの上限は特に設けないが、200nmを超えると表面の反応性が極端に低下し、化成処理皮膜を形成するのが困難になるため、200nm以下とするのが望ましい。

【0036】なお、平坦部表面の酸化物層の厚さは、Arイオンスパッタリングと組み合わせたオージェ電子分光(AES)により求めることができる。この方法においては、所定厚さまでスパッタした後、測定対象の各元素のスペクトル強度から相対感度因子補正により、その深さでの組成を求めることができる。酸化物または水酸化物に起因するOの含有率は、ある深さで最大値となった後（これが最表面の場合もある）、減少し、一定となる。Oの含有率が最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとする。

【0037】ここで、めっき表面における平坦部の面積

率は、20～80%とするのが望ましい。20%未満では、平坦部を除く部分（凹部）での金型との接触面積が大きくなり、実際に金型に接触する面積のうち、酸化物厚さを確実に制御できる平坦部の面積率が小さくなるため、プレス成形性の改善効果が小さくなる。また、平坦部を除く部分は、プレス成型時にプレス油を保持する役割を持つ。従って、平坦部を除く部分の面積率が20%未満になると（平坦部の面積率が80%を超えると）プレス成形時に油切れを起こしやすくなり、プレス成形性の改善効果が小さくなる。

【0038】なお、めっき表面の平坦部は、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡等で表面を観察することで容易に識別可能である。めっき表面における平坦部の面積率は、上記顕微鏡写真を画像解析することにより求めることができる。

【0039】本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに關しては、めっき浴中にAlが添加されていることが必要であるが、Al以外の添加元素成分は特に限定されない。すなわち、Alの他に、Pb、Sb、Si、Sn、Mg、Mn、Ni、Ti、Li、Cuなどが含有または添加されていても、本発明の効果が損なわれるものではない。

【0040】また、酸化処理などに使用する処理液中に不純物が含まれることにより、S、N、P、B、Cl、Na、Mn、Ca、Mg、Ba、Sr、Siなどが酸化物層中に取り込まれても、本発明の効果が損なわれるものではない。

【0041】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

（実施例1）板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際に、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を20～80%の範囲に調整した。引き続き、図1に示す構成の処理設備を用いて酸化物層を形成した。

【0042】すなわち、酸性溶液槽2で、50℃、pH1.5に調整した硫酸酸性溶液中へ浸漬処理を行った後、絞りロール3で鋼板面の酸性溶液の付着量を調整した。次いで、#1洗浄槽5で50℃の温水を鋼板にスプレーし、中和槽6を空通しし、#2洗浄槽7で50℃の温水を鋼板にスプレーして洗浄し、ドライヤ8で乾燥し、めっき表面に酸化物層を形成した。

【0043】一部の鋼板については、前記処理中、絞りロール3出側のシャワー水洗装置4を用いて絞り直後に鋼板を洗浄し、および／または、中和槽6でpH10のアルカリ性処理液（水酸化ナトリウム水溶液）をスプレーして鋼板表面に残存している酸性溶液を中和処理した。

【0044】処理条件を表1に示す。表1中、放置時間は、絞りロール3で鋼板表面の酸性溶液付着量を調整してから#1洗浄槽5、あるいはシャワー装置4で洗浄開始するまでの時間である。

【0045】次に、以上の様に作製した鋼板について、めっき皮膜中のFe濃度、平坦部の面積率、酸化物層厚さの測定及びプレス成形性試験を行なった。また、鋼板に防錆油を塗布した後、ほこりなど外部の要因の影響がないように屋外に放置し約6ヵ月後の点錆の発生の有無を調査し、点錆なしを「○」、点錆ありを「×」とした。平坦部の酸化物層厚さの測定、プレス成形性試験は次のようにして行った。

【0046】(1)酸化物層の厚さ測定

10 オージェ電子分光（AES）により、平坦部の各元素の含有率（at%）を測定し、引き続き所定の深さまでArスパッタリングした後、AESによりめっき皮膜中の各元素の含有率の測定を行い、これを繰り返すことにより、深さ方向の各元素の組成分布を測定した。酸化物、水酸化物に起因するOの含有率はある深さで最大となった後、減少し一定となる。Oの含有率が、最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとした。任意に選んだ複数箇所（n=3）の平坦部の酸化物の厚さを測定し、その平均値を求めた。なお、予備処理として30秒のArスパッタリングを行って、供試材表面のコンタミネーションレイヤーを除去した。

【0047】(2)プレス成形性評価試験（摩擦係数測定試験）

プレス成形性を評価するために、各供試材の摩擦係数を以下のようにして測定した。

【0048】図2は、摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。同図に示すように、供試材から採取した摩擦係数測定用試料11が試料台12に固定され、試料台12は、水平移動可能なスライドテーブル13の上面に固定されている。スライドテーブル13の下面には、これに接したローラ14を有する上下動可能なスライドテーブル支持台15が設けられ、これを押上げることにより、ビード16による摩擦係数測定用試料11への押付荷重Nを測定するための第1ロードセル17が、スライドテーブル支持台15に取付けられている。上記押付力を作用させた状態でスライドテーブル13を水平方向へ移動させるための摺動抵抗力Fを測定するための第2ロードセル18が、スライドテーブル13の一方の端部に取付けられている。なお、潤滑油として、日本パーカライジング社製ノックスラスト550HNを試料11の表面に塗布して試験を行った。

【0049】図3、4は使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である。ビード16の下面が試料11の表面に押し付けられた状態で摺動する。図3に示すビード16の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ12mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ3mmの平面を有する。図4に示すビード16の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ69mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ60mmの平面を有する。

【0050】摩擦係数測定試験は以下に示す2条件で行った。

(条件1) 図3に示すビードを用い、押し付け荷重N: 400 kgf、試料の引き抜き速度(スライドテーブル13の水平移動速度): 100cm/minとした。

(条件2) 図4に示すビードを用い、押し付け荷重N: 400\*

\* kgf、試料の引き抜き速度(スライドテーブル13の水平移動速度): 20cm/minとした。供試材とビードとの間の摩擦係数 $\mu$ は、式:  $\mu = F/N$ で算出した。試験結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

試験材 No.	酸液付着量 (g/m <sup>2</sup> )	酸液接触後 放置時間	中和槽 使用	めっき層中 Fe濃度(mass%)	平坦部の 面積率(%)	平坦部の 酸化膜厚(nm)	摩擦係数 条件1	摩擦係数 条件2	点錆 有無	備考
1	-	-	-	9.9	0	-	0.185	0.258	○	比較例1
2	-	-	-	10.9	46	8.5	0.179	0.250	○	比較例2
3	-	-	-	9.6	52	7.9	0.181	0.251	○	比較例3
4	5.0	0秒	-	9.4	49	9.4	0.173	0.231	×	比較例4
5	5.0	0.5秒	-	10.6	63	8.9	0.170	0.229	×	比較例5
6	5.0	1.0秒	-	9.9	58	11.8	0.165	0.221	×	本発明例1
7	5.0	2.0秒	-	10.9	48	15.4	0.158	0.215	×	本発明例2
8	5.0	5.0秒	-	10.9	62	20.1	0.140	0.200	×	本発明例3
9	5.0	10.0秒	-	10.0	66	21.1	0.139	0.198	×	本発明例4
10	5.0	20.0秒	-	10.6	61	21.8	0.139	0.200	×	本発明例5
11	5.0	30.0秒	-	10.6	54	22.0	0.138	0.200	×	本発明例6
12	3.0	1.0秒	-	10.8	59	13.4	0.160	0.215	×	本発明例7
13	3.0	2.0秒	-	10.5	43	17.7	0.155	0.210	×	本発明例8
14	3.0	5.0秒	-	10.5	46	22.4	0.135	0.197	×	本発明例9
15	3.0	10.0秒	-	10.7	51	25.1	0.134	0.195	×	本発明例10
16	3.0	20.0秒	-	11.1	68	26.4	0.133	0.196	×	本発明例11
17	3.0	30.0秒	-	10.9	41	27.1	0.135	0.194	×	本発明例12
18	1.0	1.0秒	○	11.7	55	14.1	0.158	0.216	○	本発明例13
19	1.0	2.0秒	○	10.4	46	18.8	0.157	0.211	○	本発明例14
20	1.0	5.0秒	○	10.6	49	22.6	0.134	0.194	○	本発明例15
21	1.0	10.0秒	○	9.9	54	25.9	0.132	0.191	○	本発明例16
22	1.0	20.0秒	○	10.3	55	27.0	0.133	0.195	○	本発明例17
23	1.0	30.0秒	○	10.9	59	27.9	0.133	0.194	○	本発明例18

【0052】表1の試験結果から、下記事項が明らかである。

- (1) No.1 (比較例) は、調質圧延を施されていない合金化溶融亜鉛めっき鋼板の例であり、摩擦係数が高い。
- (2) No.2およびNo.3 (比較例) は、調質圧延後に酸化物の形成処理を施されていないため、酸化物の厚さが10nm未満と薄く、摩擦係数が高い。
- (3) No.4およびNo.5 (比較例) は、調質圧延後に酸性溶液での処理を施されているが、放置時間が本発明範囲内より短く、平坦部における酸化物の厚さが10nm未満であるため、摩擦係数の改善効果がほとんど得られていない。

【0053】(4) No.6~No.11は、調質圧延後に酸性溶液へ浸漬し、さらに放置時間が本発明範囲内にあるため、酸化物の厚さが10nm以上となっており、摩擦係数は改善されている。さらに、酸性溶液へ浸漬し、絞りロールで調整した付着量が3.0g/m<sup>2</sup>以下である場合(No.12~No.23)は、同じ放置時間で比較すると、付着量が3.0g/m<sup>2</sup>を超える場合よりも、酸化物の厚さが厚く、摩擦係数の改善効果大きい。

【0054】(5) No.18~No.23は処理後アルカリ性処理液を鋼板にスプレーして中和処理を行った例である。この場合、中和処理を行うことによって、長期間屋外放置した後の点錆は全くなく、酸化物層を形成した鋼板コイルが使用前に長期間保管されることがあっても錆発生を防止する能力に優れる。

【0055】(実施例2) 板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常※50

※法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際に、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を20~80%の範囲に調整した。引き続き、図1に示す構成の処理設備を用いて酸化物層を形成した。

- 【0056】すなわち、酸性溶液槽2で、50℃、pH1.5に調整した硫酸酸性溶液中へ浸漬処理を行った後、絞りロール3で鋼板面の酸性溶液の付着量を調整した。次いで、#1洗浄槽5で50℃の温水を鋼板にスプレーし、中和槽6を空通しし、#2洗浄槽7で予め温水に水蒸気が吹き込まれた100℃の水蒸気を吹き付け圧1kg/mm<sup>2</sup>で鋼板に吹き付けた後、ドライヤ8で乾燥し、めっき表面に酸化物層を形成した。

【0057】一部の鋼板については、前記処理中、絞りロール3出側のシャワー水洗装置4を用いて絞り直後に鋼板を洗浄し、および/または、中和槽6でpH10のアルカリ性処理液(水酸化ナトリウム水溶液)をスプレーして鋼板表面に残存している酸性溶液で中和処理を施し、および/または、#2洗浄槽7での水蒸気吹き付けに代えて50℃の温水を鋼板にスプレーした。

【0058】処理条件を表2に示す。表2中、放置時間は、絞りロール3で鋼板表面の酸性溶液付着量を調整してから#1洗浄槽5、あるいはシャワー水洗装置4で洗浄開始するまでの時間である。

【0059】次に、以上の様に作製した供試体について、実施例1と同様に、めっき皮膜中のFe濃度、平坦部の面積率、酸化物層厚さの測定及びプレス成形性試



験を行い、また、銅板に防錆油を塗布した後、ほこりな \*す。

ど外部の要因の影響がないように屋外に放置し約6ヵ月 【0060】

後の点錆の発生の有無を調査した。試験結果を表2に示 \* 【表2】

試験材 No.	酸液付着量 (g/m <sup>2</sup> )	酸液付着後 放置時間	中和槽 使用	水蒸気 吹き付け	めっき層中 Fe濃度(mass%)	平坦部の 面積率(%)	平坦部の 酸化膜厚(nm)	摩擦係数		点錆 有無	備考
								条件1	条件2		
1	-	-	-	-	9.9	0	-	0.185	0.258	○	比較例1
2	-	-	-	-	10.9	46	8.5	0.179	0.250	○	比較例2
3	-	-	-	-	9.6	52	7.9	0.181	0.251	○	比較例3
4	5.0	1.0秒	-	-	9.9	58	11.8	0.165	0.221	×	本発明例A1
5	5.0	2.0秒	-	-	10.9	48	15.4	0.158	0.216	×	本発明例A2
6	5.0	5.0秒	-	-	10.9	52	20.1	0.140	0.200	×	本発明例A3
7	5.0	10.0秒	-	-	10.0	66	21.1	0.139	0.198	×	本発明例A4
8	5.0	20.0秒	-	-	10.6	61	21.8	0.139	0.200	×	本発明例A5
9	5.0	30.0秒	-	-	10.6	54	22.0	0.138	0.200	×	本発明例A6
10	5.0	0秒	-	○	11.5	48	10.1	0.163	0.222	×	比較例4
11	5.0	0.5秒	-	○	11.9	85	11.7	0.160	0.220	×	比較例5
12	5.0	1.0秒	-	○	10.1	51	16.3	0.152	0.211	×	本発明例1
13	5.0	2.0秒	-	○	10.4	53	18.7	0.147	0.208	×	本発明例2
14	5.0	5.0秒	-	○	10.8	49	25.7	0.133	0.191	×	本発明例3
15	5.0	10.0秒	-	○	11.2	64	26.7	0.134	0.189	×	本発明例4
16	5.0	20.0秒	-	○	10.2	48	29.1	0.130	0.190	×	本発明例5
17	5.0	30.0秒	-	○	10.0	49	29.5	0.131	0.188	×	本発明例6
18	3.0	1.0秒	-	○	9.5	51	17.5	0.150	0.207	×	本発明例7
19	3.0	2.0秒	-	○	10.7	66	19.4	0.145	0.203	×	本発明例8
20	3.0	5.0秒	-	○	10.0	57	29.6	0.129	0.185	×	本発明例9
21	3.0	10.0秒	-	○	9.8	54	30.0	0.127	0.184	×	本発明例10
22	3.0	20.0秒	-	○	11.5	68	30.3	0.128	0.185	×	本発明例11
23	3.0	30.0秒	-	○	11.5	60	30.6	0.126	0.185	×	本発明例12
24	1.0	1.0秒	○	○	12.0	43	16.8	0.150	0.205	○	本発明例13
25	1.0	2.0秒	○	○	12.0	47	19.5	0.144	0.200	○	本発明例14
26	1.0	5.0秒	○	○	11.2	60	29.9	0.127	0.186	○	本発明例15
27	1.0	10.0秒	○	○	11.1	58	30.5	0.126	0.185	○	本発明例16
28	1.0	20.0秒	○	○	9.1	44	30.6	0.128	0.186	○	本発明例17
29	1.0	30.0秒	○	○	9.3	49	31.0	0.127	0.184	○	本発明例18

【0061】表2の試験結果から、下記事項が明らかである。

(1)No.1(比較例)は、調質圧延を施されていない合金化溶融亜鉛めっき鋼板の例であり、摩擦係数が高い。

(2)No.2およびNo.3(比較例)は、調質圧延後に酸化物の形成処理を施されていないため、酸化物の厚さが10nm 30未満と薄く、摩擦係数が高い。

【0062】(3)No.12~No.29は、酸性溶液に浸漬した後の放置時間が本発明範囲内にあり、さらに水蒸気吹き付け処理を行っているため、いずれも摩擦係数が改善されている。さらに、酸性溶液へ浸漬し、絞りロールで調整した付着量が3.0g/m<sup>2</sup>以下である場合(No.18~No.29)は、同じ放置時間で比較すると、付着量が3.0g/m<sup>2</sup>を超える場合よりも、酸化物の厚さが厚く、摩擦係数の改善効果が大い。これに対して、酸性溶液に浸漬した後の放置時間が本発明範囲内に含まれない場合(No.10, N 40o.11)は、摩擦係数の改善効果は見られるものの、前記No.12~No.29と比較すると改善効果が小さい。

【0063】またNo.12~No.29は、酸性溶液に浸漬しさらに放置時間が本発明範囲内に含まれるものの、水蒸気処理を施されていない場合(No.4~No.9)に比べて、摩擦係数の改善効果がより大きい。

【0064】(4)No.24~No.29は処理後アルカリ性処理液を銅板にスプレーして中和処理を行った例である。この場合、中和処理を行うことによって、長期間屋外放置した後の点錆は全くなく、酸化物層を形成した銅板コイ※50

※ルが使用前に長期間保管されることがあっても錆発生を防止する能力に優れる。

【0065】(実施例3)板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際に、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を20~80%の範囲に調整した。引き続き、図5に示す構成の処理設備を用いて酸化物層を形成した。

【0066】すなわち、酸性溶液槽2で、50℃、pH1.5に調整した硫酸酸性溶液中へ浸漬処理を行った後、絞りロール3で銅板面の酸性溶液の付着量を調整した。次いで、#1洗浄槽5で50℃の温水を銅板にスプレーし、中和槽6を空通しし、#2洗浄槽7で50℃の温水を銅板にスプレーして洗浄し、ドライヤ8で乾燥し、めっき表面に酸化物層を形成した。

【0067】また一部の銅板については、前記処理中、絞りロール3出側のシャワー水洗装置4を用いて絞り直後に銅板を洗浄する処理、上記酸性溶液への浸漬処理前に、活性化槽1でアルカリ性溶液を用いた処理、および、中和槽6でpH10のアルカリ性処理液(水酸化ナトリウム水溶液)をスプレーする中和処理の内のいずれか一つ以上の処理を施した。

【0068】処理条件を表3に示す。表3中、放置時間は、絞りロール3で銅板表面の酸性溶液付着量を調整してから#1洗浄槽6、あるいはシャワー水洗装置4で洗浄開始するまでの時間である。

【0069】次に、以上の様に作製した供試体について、実施例1と同様にして、めっき皮膜中のFe濃度、平坦部の面積率、酸化物層厚さの測定及びプレス成形性試験を行い、また、鋼板に防錆油を塗布した後、ほこりなど外部の要因の影響がないように屋外に放置し約6ヵ月\*

\*後の点錆の発生の有無を調査した。試験結果を表3に示す。

【0070】

【表3】

試験材 No.	活性化槽 使用	酸液付着量 (g/m <sup>2</sup> )	酸液槽後 放置時間	中和槽 使用	めっき層中 Fe濃度(mass%)	平坦部の 面積率(%)	平坦部 酸化膜厚(nm)	摩擦係数 条件1	摩擦係数 条件2	点錆 有無	備考
1	-	-	-	-	9.9	0	-	0.185	0.268	○	比較例1
2	-	-	-	-	10.9	46	8.5	0.179	0.250	○	比較例2
3	-	-	-	-	9.6	52	7.9	0.181	0.251	○	比較例3
4	-	5.0	1.0秒	-	9.9	58	11.8	0.165	0.221	×	本発明例A1
5	-	5.0	2.0秒	-	10.9	48	15.4	0.158	0.215	×	本発明例A2
6	-	5.0	5.0秒	-	10.9	52	20.1	0.140	0.200	×	本発明例A3
7	-	5.0	10.0秒	-	10.0	66	21.1	0.139	0.198	×	本発明例A4
8	-	5.0	20.0秒	-	10.6	61	21.8	0.139	0.200	×	本発明例A5
9	-	5.0	30.0秒	-	10.6	54	22.0	0.138	0.200	×	本発明例A6
10	○	5.0	0秒	-	9.8	64	29.4	0.130	0.170	×	比較例4
11	○	5.0	0.5秒	-	11.5	45	30.9	0.128	0.168	×	比較例5
12	○	5.0	1.0秒	-	11.5	51	32.4	0.120	0.159	×	本発明例1
13	○	5.0	2.0秒	-	12.1	58	33.1	0.115	0.158	×	本発明例2
14	○	5.0	5.0秒	-	12.2	68	34.1	0.112	0.157	×	本発明例3
15	○	5.0	10.0秒	-	11.9	62	36.1	0.111	0.158	×	本発明例4
16	○	5.0	20.0秒	-	9.6	48	38.4	0.110	0.157	×	本発明例5
17	○	5.0	30.0秒	-	9.5	43	39.5	0.110	0.157	×	本発明例8
18	○	3.0	1.0秒	-	7.5	47	33.4	0.117	0.157	×	本発明例7
19	○	3.0	2.0秒	-	7.7	51	36.2	0.113	0.155	×	本発明例8
20	○	3.0	5.0秒	-	9.7	58	37.5	0.108	0.154	×	本発明例9
21	○	3.0	10.0秒	-	9.7	67	39.6	0.107	0.153	×	本発明例10
22	○	3.0	20.0秒	-	9.8	47	40.1	0.108	0.153	×	本発明例11
23	○	3.0	30.0秒	-	10.0	51	42.3	0.106	0.153	×	本発明例12
24	○	1.0	1.0秒	○	8.6	41	33.6	0.116	0.157	○	本発明例13
25	○	1.0	2.0秒	○	9.0	62	36.9	0.112	0.155	○	本発明例14
26	○	1.0	5.0秒	○	10.3	59	38.0	0.111	0.154	○	本発明例15
27	○	1.0	10.0秒	○	10.3	54	40.5	0.108	0.154	○	本発明例16
28	○	1.0	20.0秒	○	11.2	64	41.1	0.109	0.153	○	本発明例17
29	○	1.0	30.0秒	○	11.3	47	43.5	0.108	0.153	○	本発明例18

【0071】表3の試験結果から、下記事項が明らかである。

(1)No.1(比較例)は、調質圧延を施されていない合金化溶融亜鉛めっき鋼板の例であり、摩擦係数が高い。

(2)No.2およびNo.3(比較例)は、調質圧延後に酸化物の形成処理を施されていないため、酸化物の厚さが10nm未満と薄く、摩擦係数が高い。

【0072】(3)No.12~No.29は、調質圧延後に活性化処理を施し、さらに酸性溶液に浸漬した後の放置時間が本発明範囲内にあるため、いずれも摩擦係数が改善されている。さらに、酸性溶液へ浸漬し、絞りロールで調整した付着量が3.0g/m<sup>2</sup>以下である場合(No.18~No.29)は、同じ放置時間で比較すると、付着量が3.0g/m<sup>2</sup>を超える場合よりも、酸化物の厚さが厚く、摩擦係数の改善効果が大きい。これに対して、酸性溶液に浸漬した後の放置時間が本発明範囲内に含まれない場合(No.10, No.11)は、摩擦係数の改善効果は見られるものの、前記No.12~No.29と比較すると改善効果が小さい。

【0073】またNo.12~No.29は、酸性溶液に浸漬しさらに放置時間が本発明範囲内に含まれるものの、活性化処理を施されていない場合(No.4~No.9)に比べて、摩擦係数の改善効果がより大きい。

【0074】(4)No.24~No.29は処理後アルカリ性処理液を鋼板にスプレーして中和処理を行った例である。こ※50

※の場合、中和処理を行うことによって、長期間屋外放置した後の点錆は全くなく、酸化物層を形成した鋼板コイルが使用前に長期間保管されることがあっても錆発生を防止する能力に優れる。

【0075】(実施例4)板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際に、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を20~80%の範囲に調整した。引き続き、図5に示す構成の処理設備を用いて酸化物層を形成した。

【0076】すなわち、酸性溶液槽2で、50℃、pH1.5に調整した硫酸酸性溶液中へ浸漬処理を行った後、絞りロール3で鋼板面の酸性溶液の付着量を調整した。次いで、#1洗浄槽5で50℃の温水を鋼板にスプレーし、中和槽6を空通しし、#2洗浄槽7で50℃の温水を鋼板にスプレーして洗浄し、ドライヤ8で乾燥し、めっき表面に酸化物層を形成した。

【0077】一部の鋼板については、上記酸性溶液への浸漬処理前に、活性化槽1でアルカリ性溶液を用いた処理を行った。また一部の鋼板については、前記処理中、絞りロール3出側のシャワー水洗装置4を用いて絞り直後に鋼板を洗浄する処理、中和槽6でpH10のアルカリ性処理液(水酸化ナトリウム水溶液)をスプレーして鋼板表面に残存している酸性溶液の中和処理、#2洗浄槽で、温

水スプレーに代えて、予め温水に水蒸気が吹き込まれた100℃の水蒸気を吹き付け圧1kg/mm<sup>2</sup>で鋼板に吹き付ける処理の内のいずれか一つ以上を施した。

【0078】処理条件を表4および表5に示す。表4および表5中、放置時間は、絞りロール3で鋼板表面の酸性溶液付着量を調整してから#1洗浄槽6、あるいはシャワー水洗装置4で洗浄開始するまでの時間である。

【0079】次に、以上の様に作製した供試体について \*

\*で、実施例1と同様にして、めっき皮膜中のFe濃度、平坦部の面積率、酸化物層厚さの測定及びプレス成形性試験を行い、また、鋼板に防錆油を塗布した後、ほこりなど外部の要因の影響がないように屋外に放置し約6ヵ月後の点錆の発生の有無を調査した。試験結果を表4および表5に示す。

【0080】

【表4】

試料 No.	活性化剤 使用	酸性溶液付着量 (g/m <sup>2</sup> )	酸化物層厚 測定時間	中和剤 使用	水蒸気 吹き付け	めっき層中 Fe濃度(mass%)	平坦部の 面積率(%)	平坦部の 酸化厚さ(nm)	腐蝕係数		点錆 有無	備考
									条件1	条件2		
1	-	-	-	-	-	9.9	0	-	0.185	0.258	○	比較例1
2	-	-	-	-	-	10.9	46	8.5	0.179	0.250	○	比較例2
3	-	-	-	-	-	9.6	52	7.9	0.181	0.251	○	比較例3
4	-	5.0	1.0秒	-	-	9.9	58	11.8	0.185	0.221	×	本発明例A1
5	-	5.0	2.0秒	-	-	10.9	48	15.4	0.158	0.215	×	本発明例A2
6	-	5.0	5.0秒	-	-	10.9	52	20.1	0.140	0.200	×	本発明例A3
7	-	5.0	10.0秒	-	-	10.0	66	21.1	0.139	0.198	×	本発明例A4
8	-	5.0	20.0秒	-	-	10.6	61	21.8	0.139	0.200	×	本発明例A5
9	-	5.0	30.0秒	-	-	10.6	54	22.0	0.138	0.200	×	本発明例A6
10	-	5.0	1.0秒	-	○	10.1	51	16.3	0.152	0.211	×	本発明例B1
11	-	5.0	2.0秒	-	○	10.4	53	18.7	0.147	0.208	×	本発明例B2
12	-	5.0	5.0秒	-	○	10.8	49	25.7	0.133	0.191	×	本発明例B3
13	-	5.0	10.0秒	-	○	11.2	64	26.7	0.134	0.189	×	本発明例B4
14	-	5.0	20.0秒	-	○	10.2	48	29.1	0.130	0.190	×	本発明例B5
15	-	5.0	30.0秒	-	○	10.0	49	29.5	0.131	0.188	×	本発明例B6
16	○	5.0	1.0秒	-	-	11.5	51	32.4	0.120	0.159	×	本発明例C1
17	○	5.0	2.0秒	-	-	12.1	56	33.1	0.115	0.158	×	本発明例C2
18	○	5.0	5.0秒	-	-	12.2	68	34.1	0.112	0.157	×	本発明例C3
19	○	5.0	10.0秒	-	-	11.9	62	36.1	0.111	0.158	×	本発明例C4
20	○	5.0	20.0秒	-	-	9.6	48	38.4	0.110	0.167	×	本発明例C5
21	○	5.0	30.0秒	-	-	9.5	43	39.5	0.110	0.167	×	本発明例C6
22	○	5.0	0秒	-	○	10.5	49	33.5	0.117	0.155	×	比較例4
23	○	5.0	0.5秒	-	○	10.4	67	33.9	0.114	0.155	×	比較例5

【0081】

【表5】

試験材 No.	活性化槽 使用	除液付着量 (g/m <sup>2</sup> )	酸洗後 放置時間	中和槽 使用	水蒸気 吹き付け	めっき層中 Fe濃度(mass%)	平均断面 面積率(%)	酸化膜厚(nm)	摩擦係数 条件1 条件2	点錆 有無	備考
24	○	5.0	10.0秒	-	○	10.0	63	38.4	0.150	×	本発明例1
25	○	5.0	2.0秒	-	○	9.4	51	40.2	0.109	×	本発明例2
26	○	5.0	5.0秒	-	○	9.5	55	42.3	0.150	×	本発明例3
27	○	5.0	10.0秒	-	○	7.6	48	43.1	0.149	×	本発明例4
28	○	5.0	20.0秒	-	○	8.7	51	43.5	0.105	×	本発明例5
29	○	5.0	30.0秒	-	○	8.9	59	43.3	0.105	×	本発明例6
30	○	3.0	10.0秒	-	○	10.4	66	42.7	0.107	×	本発明例7
31	○	3.0	2.0秒	-	○	10.1	41	43.2	0.106	×	本発明例8
32	○	3.0	5.0秒	-	○	9.7	50	43.3	0.105	×	本発明例9
33	○	3.0	10.0秒	-	○	9.7	53	43.9	0.105	×	本発明例10
34	○	3.0	20.0秒	-	○	9.8	44	43.5	0.105	×	本発明例11
35	○	3.0	30.0秒	-	○	10.0	42	44.0	0.106	×	本発明例12
36	○	1.0	10.0秒	○	○	8.6	66	41.9	0.147	○	本発明例13
37	○	1.0	2.0秒	○	○	9.0	57	42.5	0.106	○	本発明例14
38	○	1.0	5.0秒	○	○	10.3	45	43.3	0.105	○	本発明例15
39	○	1.0	10.0秒	○	○	10.3	48	43.8	0.105	○	本発明例16
40	○	1.0	20.0秒	○	○	11.2	51	43.2	0.105	○	本発明例17
41	○	1.0	30.0秒	○	○	11.3	57	43.3	0.105	○	本発明例18

【0082】表4および表5の試験結果から、下記事項が明らかである。

(1)No.1(比較例)は、調質圧延を施されていない合金化溶融亜鉛めっき鋼板の例であり、摩擦係数が高い。  
(2)No.2およびNo.3(比較例)は、調質圧延後に酸化物の形成処理を施されていないため、酸化物の厚さが10nm未満と薄く、摩擦係数が高い。

【0083】(3)No.24~No.41は、調質圧延後に活性化処理を施し、さらに酸性溶液に浸漬した後の放置時間が本発明範囲内にあり、その後、水蒸気吹き付け処理を施されているため、いずれも摩擦係数が改善されている。さらに、酸性溶液へ浸漬し、絞りロールで調整した付着量が3.0g/m<sup>2</sup>以下である場合(No.30~No.41)は、同じ放置時間で比較すると、付着量が3.0g/m<sup>2</sup>を超える場合よりも、酸化物の厚さが厚く、摩擦係数の改善効果が大きい。

きい。これに対して、酸性溶液に浸漬した後の放置時間が本発明範囲内に含まれない場合(No.22, No.23)は、摩擦係数の改善効果は見られるものの、前記No.24~No.41と比較すると改善効果が小さい。

【0084】またNo.24~No.41は、酸性溶液に浸漬しさらに放置時間が本発明範囲内に含まれるものの、活性化処理と水蒸気吹き付け処理のいずれも施されていない場合(No.4~No.9)およびいずれか一方のみが施されている場合(No.10~No.22)に比べて、摩擦係数の改善効果がより大きい。

【0085】(4)No.36~No.41は処理後アルカリ性処理液を鋼板にスプレーして中和処理を行った例である。この場合、中和処理を行うことによって、長期間屋外放置した後の点錆は全くなく、酸化物層を形成した鋼板コイルが使用前に長期間保管されることがあっても錆発生を防止する能力に優れる。

【0086】

【発明の効果】本発明によれば、プレス成形時の摺動抵抗が小さく、安定して優れたプレス成形性を示す合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1,2で使用した酸化物層形成処理設備の要部を示す図。

【図2】摩擦係数測定装置を示す概略正面図。

【図3】図2中のビード形状・寸法を示す概略斜視図。

【図4】図2中の別のビード形状・寸法を示す概略斜視図。

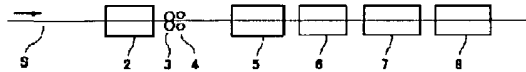
【図5】実施例3,4で使用した酸化物層形成処理設備の要部を示す図。

【符号の説明】

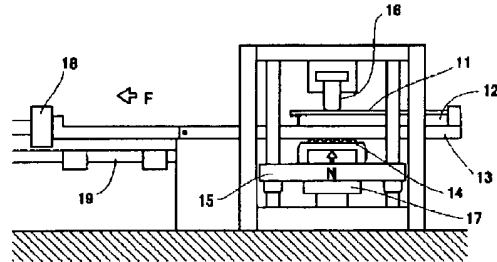
- 1 活性化槽
- 2 酸性溶液槽
- 3 絞りロール
- 4 シャワー水洗装置
- 5 #1洗浄槽
- 6 中和槽
- 7 #2洗浄槽
- 8 ドライヤ
- 11 摩擦係数測定用試料
- 12 試料台
- 13 スライドテーブル
- 14 ローラ
- 15 スライドテーブル支持台
- 16 ビード
- 17 第1ロードセル
- 18 第2ロードセル
- 19 レール
- S 鋼板
- N 押付荷重
- F 摺動抵抗力

P 引張荷重

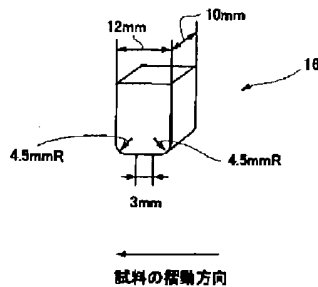
【図1】



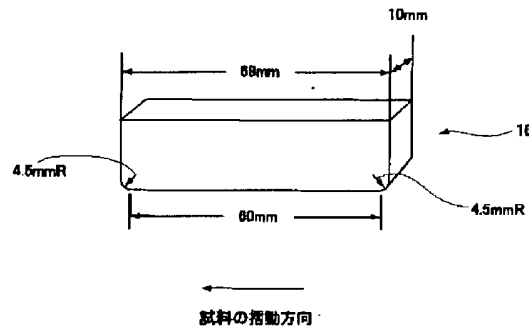
【図2】



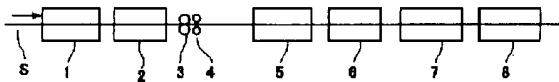
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C 2 3 C 22/83

28/00

識別記号

F I

C 2 3 C 22/83

28/00

テーマコード(参考)

C

(72)発明者 野出 俊策

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 岩淵 正洋

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 大森 宏次

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 大崎 恭紀

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 朝長 伸一

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 平 章一郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 杉本 芳春

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA13 AA22 BA08  
BB04 BB09 CA13 CA18 CA33  
CA36 DA03 DA11 DA12 DA15  
EA01 EA03 EA07 EA10 EB01  
4K027 AA02 AA05 AA22 AB02 AB28  
AB42 AC73 AC82 AC87 AE21  
AE27  
4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BB03  
BC01 BC05 CA07 CA11 CA16  
CA53